

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-094049

(43)Date of publication of application : 16.04.1993

(51)Int.Cl.

G03G 9/107

G03G 9/087

G03G 9/113

(21)Application number : 03-278888

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 01.10.1991

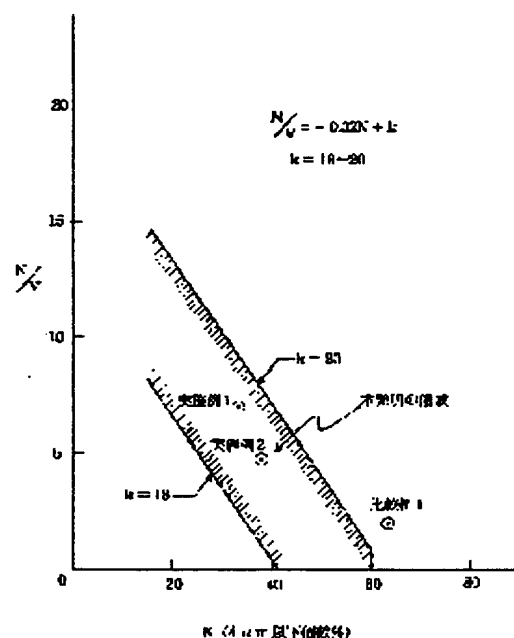
(72)Inventor : BABA YOSHINOBU  
AMANO YASUKO  
TADA TATSUYA

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the excellent electrophotographic developer having excellent developability and developer life by eliminating the need for replenishing carriers at the time of running and stabilizing the electrifying property of a toner during the fluctuation in humidity.

CONSTITUTION: (1) The grain size distribution of the toner of the electrophotographic developer having the toner and the carrier is regulated and the volumetric average grain size of the toner is set to 4 to 10,  $\mu\text{m}$ . The toner particle group of  $\leq 4, \mu\text{m}$  satisfies the following equation:  $N/V = -0.32N + k$ , where  $N$  is the number of pieces % of the toner particles having  $\leq 4, \mu\text{m}$  grain size and a positive number from 17 to 20;  $V$  is volumetric % of the toner particles having  $\leq 4, \mu\text{m}$  grain size;  $k$  denotes a positive number from 13 to 20. (2) The carrier has a core material formed by dispersing a magnetic material into a binder resin and the resin coating the surface of the core material consists of a styrene/acryl polymer and the weight average mol.wt. thereof is 30000 to 70000 and the weight average mol.wt./number average mol.wt. 2 to 10.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3218402

[Date of registration]

10.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-94049

(43)公開日 平成5年(1993)4月16日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/107 9/087 9/113		7144-2H 7144-2H	G 0 3 G 9/ 10 9/ 08	3 3 1 3 8 1
審査請求 未請求 請求項の数7(全 16 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平3-278888

(22)出願日 平成3年(1991)10月1日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 馬場 善信

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 天野 靖子

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 多田 達也

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 電子写真用現像剤

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 ランニング時にキャリアの補給が不必要で、湿度変動時におけるトナーの帯電性を安定化させ、現像性、現像剤寿命により優れた電子写真用現像剤を提供する。

【構成】 トナーおよびキャリアを有する電子写真用現像剤において、

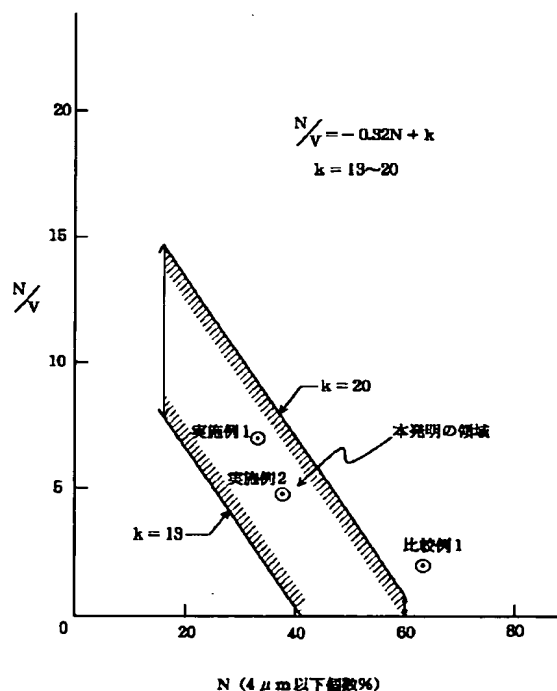
①トナーの粒度分布を規定し、且つ、トナーの体積平均粒径が4～10μmで、4μm以下のトナー粒子群が下記式

$$N/V = -0.32N + k$$

N: 4μm以下の粒径を有するトナー粒子の個数%、但し17～60の正数V: 4μm以下の粒径を有するトナー粒子の体積%

k: 13～20の正数

を満たす。②キャリアが結着樹脂中に磁性体を分散させてなるコア材を有し、コア材表面を被覆する樹脂がスチレン-アクリル系重合体よりなり、その重量平均分子量が30000～70000、重量平均分子量/個数平均分子量が2～10である。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともトナーおよびキャリアを有する電子写真用現像剤において、

①該トナーの粒度分布が、 $4\mu\text{m}$ 以下の粒径について17～60個数%であり、 $4\sim 8\mu\text{m}$ の粒径について10～50個数%であり、 $16.0\mu\text{m}$ 以上の粒径について2.0体積%以下であり、且つ、該トナーの体積平均粒径が $4\sim 10\mu\text{m}$ であり、 $4\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子群が下記式

$$N/V = -0.32N + k$$

$N$ :  $4\mu\text{m}$ 以下の粒径を有するトナー粒子の個数%、但し17～60の正数

$V$ :  $4\mu\text{m}$ 以下の粒径を有するトナー粒子の体積%

$k$ : 13～20の正数

を満たし、かつ、②該キャリアが結着樹脂中に磁性体を分散させてなるコア材を有し、該コア材表面を樹脂により被覆してなる磁性体分散型キャリアであり、該コア材表面を被覆する樹脂がスチレン-アクリル系重合体よりなり、該共重合体の重量平均分子量が30000～70000であり、重量平均分子量/個数平均分子量が2～10であることを特徴とする電子写真用現像剤。

【請求項2】 該キャリアの真比重が、1.5～5.0であることを特徴とする請求項1に記載の現像剤。

【請求項3】 該コア材中に分散される磁性体の磁気力が、磁場10Kエルステッドのもとで $60\text{emu/g}$ 以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の現像剤。

【請求項4】 該キャリアの粒径が $10\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1乃至3に記載の現像剤。

【請求項5】 該キャリアの比抵抗が $10^7\Omega\cdot\text{cm}\sim 10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ であることを特徴とする請求項1乃至4に記載の現像剤。

【請求項6】 結着樹脂中に磁性体を分散させてなる該コア材が、重合法によって生成されることを特徴とする請求項1乃至5に記載の現像剤。

【請求項7】 該トナーの表面に少なくとも1種類以上の添加物が添加されていることを特徴とする請求項1乃至6に記載の現像剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法において形成される静電潜像または磁気潜像を現像するために用いられる現像剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に電子写真法を用いた静電記録装置においては、セレン、OPC（有機光導電体）、 $\alpha\text{-Si}$ 等の光導電性物質を感光体として用い、種々の手段により該感光体を一様に帯電した後、該感光体表面に光像を照射せしめ、該光像に対応した電氣的潜像を感光体表

2

面上に形成し、該潜像に磁気ブラシ現像法等を用いてトナーを付着させ、顕像化する方法が一般に採用されている。

【0003】この現像方法においては、上記潜像を顕像化するトナーと、キャリアと呼ばれる磁性体を有した担体粒子が使用され、該キャリアは、摩擦帯電により適量の正または負の電気をトナーに付与し、また、該摩擦帯電の静電引力により、その表面にトナーを担持する。

10 【0004】上記トナーとキャリアを有する現像剤は、磁石を内包する現像スリーブ上に現像剤層厚規制部材により所定の層厚にコートされ、磁気力を利用することによって、上記感光体と該現像スリーブとの間に形成される現像領域に搬送される。

【0005】上記感光体と現像スリーブの間にはある所定の現像バイアス電圧が印加されており、上記トナーは、該現像領域において、上記感光体上に現像される。

【0006】近年、高画質な画像を得るために、トナー粒径の小粒径化が行なわれている。しかし一方で、現像剤を長期使用した場合にキャリアによる負荷が大きいと、小粒径トナーを用いた場合、現像剤の耐久劣化が生じ易く、それに伴って画質劣化が起こり易い。従って小粒径トナーを用いた現像剤を長期使用する場合において、高画質画像を維持するために上記キャリアに対して要求される特性としては、適当な帯電性、印加電界に対する耐圧性、耐衝撃性、耐スペント性、耐摩耗性、現像性、生産性等が挙げられるが、特に現像剤にかかる負荷を小さくすることが重要となってくる。

【0007】一般に、

30 (1) キャリアの真比重が大きすぎると、現像剤を上記現像剤層厚規制部材でスリーブ上に所定の層厚にする際、また、現像機内での攪拌等により、現像剤にかかる負荷が大きくなる為に、現像剤の長期使用において、

(a) 上記トナーフィルミング

(b) キャリア破壊

(c) トナーの劣化

が、生じ易くなり、その結果、現像剤の劣化と、それに伴う現像画像の画質劣化が生じ易くなる。また、

40 (2) キャリアの粒径が大きくなると、上記(1)と同様に現像剤にかかる負荷が大きくなる為に、上記(a)～(c)が生じ易くなり、その結果、現像剤の劣化が生じ易くなる。また、

(d) 現像画像の細線再現性が悪い、すなわち、現像性に劣る

ということも、良く知られている。

【0008】従って、上記(a)から(c)が生じ易いキャリアにおいては、定期的に現像剤を交換する手数を要し、かつ、不経済である為に、現像剤にかかる負荷を減少させる、或いは、キャリアの耐衝撃性、耐スペント性を改良することにより、上記(a)から(c)を防止

3

し現像剤寿命を延ばすことが必要である。

【0009】また、上記(d)の現像性の問題に対しては、キャリアの粒径を小粒径化する等により、対処する必要がある。

【0010】上記(a)～(d)の問題に対して、結着樹脂中に磁性粒子を分散せしめた小粒径キャリア、例えば特開昭54-66134号公報に開示された、粉碎法による磁性体分散型小粒径キャリアにより対処することも可能である。

【0011】また、特開昭61-9659号公報において開示された、重合法による磁性体分散型小粒径キャリアにより対処することも可能である。

【0012】しかしながら、上記磁性体分散型小粒径キャリアは、キャリア粒子中に磁性体を多量に含有せしめない場合には、その粒径に対して飽和磁化が小さく、現像時に

(e)感光体上にキャリア付着が生じてしまうという問題があり、現像剤の補充、或いは、付着キャリアの回収機構を画像形成装置内に持たねばならず、現像剤寿命の延命対策としては、抜本的なものとはなり得ないという欠点を有している。

【0013】また、上記磁性体分散型小粒径キャリアにおいて、磁性体を多量に含有せしめた場合には、結着樹脂に対して磁性体の量が増加するために、耐衝撃性が弱くなり、現像剤を上記現像剤層厚規制部材でスリーブ上に所定の層厚にする際、あるいは、現像器内での攪拌等により、キャリアからの磁性体の欠落が生じ易く、結果として、現像剤の劣化が生じ易くなる為に、この場合においても、現像剤寿命の延命対策としては、抜本的なものとはなり得ないという欠点を有している。

【0014】また、上記磁性体分散型小粒径キャリアにおいて、磁性体を多量に含有せしめた場合には、抵抗の低い磁性体の量が増加する為にキャリアの抵抗が下がり、その結果、

(f)現像時に印加するバイアス電圧のリークによる画像不良

も生じ易くなるという欠点も有している。

【0015】従って、上記磁性体増量の磁性体分散型小粒径キャリアにおいても、現像性の改良、及び、小粒径トナー使用時の現像剤寿命の延命対策としては、抜本的なものとはなり得ないという欠点を有している。

【0016】これに対して、特開昭58-21750号公報等において開示された、キャリアを樹脂で被覆する技術により対処することも可能である。上記樹脂により被覆されたキャリアによれば、耐スペント性、耐衝撃性、印加電圧に対する耐圧性を改良することができる。また、被覆する樹脂の帯電特性によりトナーの帯電特性を制御することが可能である為、被覆する樹脂を選択することによりトナーに所望の帯電電荷を付与することができる。

4

【0017】しかしながら、上記樹脂被覆キャリアにおいても、被覆樹脂量の制御が難しく、被覆樹脂の量が多くキャリアの抵抗が高い場合には、低温環境下でトナーの帯電量が大きくなる、いわゆるトナーのチャージアップ現象が生じ易くなり、また、被覆樹脂の量が少ない場合には、キャリアの抵抗が低くなりすぎる為に、現像バイアス電圧のリークによる画像不良が生じ易い。

【0018】また、被覆樹脂によっては、該樹脂で被覆されたキャリアの抵抗が測定上適正抵抗と考えられるものでも、現像バイアス電圧のリークによる画像不良が生じ易い、或いは、低温環境下でのチャージアップ現象が生じ易いものもあり、上記樹脂による被覆キャリアも、現像性を考慮した場合、その制御が難しいという問題を有している。特に、トナーが小粒径化すると、トナー個々の帯電のばらつきが大きくなり、その現像性の制御はさらに難しくなる。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、現像剤に要求される優れた耐久性、現像性を考慮すると、従来使用されてきたキャリアは依然として改善すべき問題を残しており、十分満足できるものは今のところ知られていない。

【0020】特に、結着樹脂中に磁性粒子を分散せしめ、かつ、該表面を樹脂によって被覆された磁性体分散型キャリアにおいて、

- (1)耐スペント性
- (2)耐衝撃性(キャリア破壊の防止)
- (3)トナー劣化防止
- (4)現像性
- (5)感光体上へのキャリア付着の防止
- (6)キャリアの抵抗の制御
- (7)トナーの帯電性の安定化

を、十分満足でき、更に、比表面積の大きい小粒径トナーを使用した場合の現像剤劣化を軽減しうるものは、今のところ知られていない。

【0021】従って、本発明の主な目的は、前述の如き表面を樹脂によって被覆された磁性体分散型キャリアの有していた問題点を解消し、その結果、ランニング時にキャリアの補給が不必要で、かつ、ランニング時、湿度変動時におけるトナーの帯電性を安定化させ更に画像の階調性及び解像度に優れた小粒径トナーを用いることにより、現像性、現像剤寿命により優れた新規の現像剤を提供することにある。

【0022】更に詳しくは、前述の如き磁性粒子と結着樹脂を含むコア材の表面が樹脂によって被覆された磁性体分散型キャリアにおいて、該キャリアの耐衝撃性、抵抗値、トナーへの帯電付与安定性を、被覆する樹脂の特性により改良し、現像剤劣化の生じ易い小粒径トナーにおいても、現像性、現像剤寿命に優れた新規の現像剤を提供することにある。

5

〔課題を解決するための手段（及び作用）〕本発明者等は、前記表面を樹脂によって被覆された磁性体分散型キャリアの持つ諸欠点を改善し、現像性、耐久性に優れた現像剤を得るべく鋭意研究、検討を重ねた結果、該トナーの粒度分布が、 $4\mu\text{m}$ 以下の粒径について17～60個数%であり、 $4\sim 8\mu\text{m}$ の粒径について10～50個数%であり、 $16.0\mu\text{m}$ 以上の粒径について2.0体積%以下であり、且つ、該トナーの体積平均粒径が $4\sim 10\mu\text{m}$ であり、 $4\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子群が下記式 $N/V = -0.32N + k$

$N$ ： $4\mu\text{m}$ 以下の粒径を有するトナー粒子の個数%、但し17～60の正数

$V$ ： $4\mu\text{m}$ 以下の粒径を有するトナー粒子の体積%

$k$ ：13～20の正数

を満たし、かつ、該キャリアが結着樹脂中に磁性体を分散させてなるコア材を有し、該コア材表面を樹脂により被覆してなる磁性体分散型キャリアであり、該コア材表面を被覆する樹脂が、スチレン-アクリル系重合体よりなり、該共重合体の重量平均分子量が30000～70000であり、重量平均分子量/個数平均分子量が2～10である現像剤を用いれば、該磁性体分散型キャリアの耐スベント性、耐衝撃性、抵抗値、トナーへの帯電付与安定性が良好になり、該磁性体分散型キャリア及び小粒径トナーを用いた現像剤において、現像性、現像剤寿命が優れていることを見出し、本発明を完成した。

【0023】上記キャリアの諸特性の改善の詳細は明確ではないが、走査型電子顕微鏡による該キャリアの表面観察によれば、本発明に用いたスチレン-アクリル系重合体は、該キャリアのコア材の表面に均一に被覆されている状態が観察された。

【0024】従って、上記均一被覆性が、本発明に用いられた磁性体分散型キャリアの、耐衝撃性、抵抗値、トナーへの帯電付与安定性を良好にしている理由であると考えられる。すなわち、該キャリア表面を微小部分に区切ってみた場合、被覆が均一である場合には、耐衝撃性、抵抗値、及び、トナーへの帯電付与性は、どの部分においても同等の特性を示すと考えられる。

【0025】これに対して、被覆が不均一の場合には、該キャリア表面の部分々々において、耐衝撃性、抵抗値、トナーへの帯電付与性が、異なっていると考えられる。従って、例えば、抵抗値の測定は、キャリアをマクロな立場で見た場合の評価法であるので、測定上、抵抗値が適正抵抗と考えられるものでも、被覆が不均一の場合には、低湿環境下でのチャージアップ現象が生じ易い、或いは、現像バイアス電圧のリークによる画像不良が生じ易いという問題が生じると考えられる。

【0026】また、トナーが小粒径化したときの $4\mu\text{m}$ 以下の微粉量を制限することで、トナー個々の帯電量のばらつきを抑え、本発明の係る現像剤劣化防止、現像性を満足できたと考えられる。すなわち、トナー個々の帯

6

電のばらつきがあると、トナーとキャリアとの付着力に差を生じ、付着力の強い粒子はキャリアや現像器等によるシエアがより大きくかかると考えられ、ひいては、トナーフィルミングの原因となると考えられる。

【0027】次に、本発明の構成について、詳しく説明する。

【0028】本発明のキャリアコア材の被覆樹脂に用いることのできるスチレン-アクリル系共重合体としては、スチレン誘導体とアクリル酸エステル類との共重合体及びスチレン誘導体とメタクリル酸エステル類との共重合体を差す。これらスチレン-アクリル系共重合体を構成するモノマーの具体例として以下の化合物を挙げる事ができる。

【0029】すなわち、スチレン誘導体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、*m*-ニトロスチレン、*o*-ニトロスチレン、*p*-ニトロスチレン、等が挙げられる。

【0030】また、アクリル酸エステル類としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアaryl、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル等が挙げられる。さらに、メタクリル酸エステル類としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアaryl、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0031】本発明では、被覆樹脂であるスチレン-アクリル共重合体中におけるアクリル成分のモノマー比率が30～90重量%であることが好ましい。30重量%未満であると本発明に寄与するだけの被覆均一性が得られず、トナーの帯電安定性に欠ける。また、90重量%より多くなると均一な被覆性は得られるものの耐衝撃性に対する強度が不足する。

【0032】さらに、本発明に用いる被覆樹脂の重量平均分子量は、30000～70000が必須であり、かつ、重量平均分子量/個数平均分子量が2～10であることが必須である。重量平均分子量が30000未満であると、キャリアの耐衝撃性に対する強度が得られず、

7

70000より大きくなるとキャリアコアに対する被覆性が悪くなり、キャリアの強度、さらに帯電安定性に欠けるようになる。さらに重要なことは、このとき、重量平均分子量がこの範囲に入っている、重量平均分子量／個数平均分子量が2～10の範囲に入っていなければ本発明の効果は得られない。重量平均分子量／個数平均分子量が2より小さければ、被覆樹脂は均一にコートされるが、耐衝撃性に劣る。重量平均分子量／個数平均分子量が10より大きければ、キャリアコアに対する被覆性が悪くなり、キャリアの強度及び所望の帯電安定性が得られない。

【0033】なお、本発明において、キャリア被覆樹脂の分子量及び分子量分布はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により、単分散の標準ポリスチレンを使用して得られた検量線に照らして求めた値を言う。

【0034】以下に測定条件を示す。

【0035】（GPC測定条件）

装置：GPC-150C（ウォータース社）

カラム：ショーデックスKF 7連（昭和電工社）

温度：40℃

溶媒：THF

流速：1.0m/min

試料：0.15%の試料を0.4m注入

本発明のキャリアの構成においてコア材に用いられる結着樹脂としては、ビニル系モノマーを重合して得られる全ての樹脂が挙げられる。ここで言うビニル系モノマーとしては例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、*m*-ニトロスチレン、*o*-ニトロスチレン、*p*-ニトロスチレン、等のスチレン誘導体と、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン及び不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンなどの不飽和ジオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル類；メタクリル酸及びメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、などの $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸及びアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル

8

ル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類；マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドン等の*N*-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体；アクロレイン類などが挙げられ、これらの中から1種または2種以上使用して重合させたものが用いられる。

【0036】また、ビニル系モノマーから重合して得られる樹脂以外にポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂などの非ビニル縮合系樹脂あるいはこれらと前記ビニル系樹脂との混合物を用いることができる。

【0037】本発明におけるキャリアコア材を構成する磁性体微粒子に用いられる磁性材料としては、例えば鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属、フェライト、マグネタイト、ヘマタイト等、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す元素を含む合金あるいは化合物などが挙げられる。本発明にかかわる磁性体微粒子の磁場10Kエルステッドにおける磁気力が60emu/g以上である。60emu/g未満では、たとえ磁性体微粒子の含有量を多くしたとしても、キャリアの感光体への付着が起こり易い。なお、本発明の磁性体の磁気力は、東英工業社製のVSMにより測定した。

【0038】また、磁性体微粒子は一次平均粒子径が2.0 $\mu$ m以下であることが望ましい。2.0 $\mu$ mより大の場合、コア材の表面が緻密とならず、均一な被覆ができない。更にまた、本発明にかかわる磁性体微粒子の比抵抗は10<sup>9</sup>Ω・cm以下であり、かつキャリア総量に対する含有量は30重量%以上、好ましくは50重量%以上であることが必要である。30重量%未満であると感光体への付着が起こり、また、キャリアの抵抗コントロールも難しくなる。

【0039】従って、本発明の磁性体分散型キャリアにおいては、感光体への付着が無いことはもちろんのこと、トナーの帯電量コントロールという点においても適度に制御することが重要な特性の一つである。特に低湿下でのトナーへの過剰帯電付与、いわゆるチャージアップ現象を引き起こさないように、キャリアの比抵抗を適度に制御できることが特徴であるが、そのために本発明のキャリアにおいては、前述のような磁性体微粒子の粒径、比抵抗並びに含有量が必須である。

【0040】本発明のキャリア粒子の平均粒径は10～60 $\mu$ mの範囲で好ましく用いることができる。10 $\mu$ mより小さいと感光体へのキャリア付着が生じ易く、また、60 $\mu$ mを超えると、現像器内において現像剤にかかるシエアが大となり、現像剤の劣化、特にトナー粒子の外添剤の剥離、形状変化を引き起こし、画像劣化の原因となる。更にまた、粒径が大きいと比表面積的に小さくなるため、現像剤として構成する上で保持できるトナー量が少なくなり、精細性を欠いた画像となってしまう。なお、本発明のキャリアコアの粒径は、光学顕微鏡、または走査型電子顕微鏡により、ランダムに300個以上抽出し、水平方向最大弦長をもってキャリア粒径として、測定した。

【0041】また、本発明のキャリアの真比重は1.5～5.0の範囲が好適である。より好ましくは1.5～4.5である。真比重5.0を超えると、現像器内において現像剤にかかるシエアが大となることによる、現像剤の劣化という観点から好ましくない。真比重1.5未満では感光体へのキャリア付着を抑制するに足る磁気力を得ることは現実的に無理である。本発明におけるキャリアの真比重は、トルーデンサー（セイシン企業製）により測定した。

【0042】本発明のキャリアの比抵抗は $10^7 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲が適当である。

【0043】 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満では、バイアス電圧を印加する現像方法では現像領域においてスリーブから感光体表面へと電流がリークし、良好な画像が得られない。また、 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると、低湿のごとき条件下でチャージアップ現象を引き起こし、濃度ウス、転写不良、カブリなどの画像劣化の原因となる。なお、本発明のキャリアの比抵抗は、図1に示すセルを用いて測定した。すなわち、セルAにキャリアを充填し、該充填キャリアに接するように電極1及び2を配し、該電極間に電圧を印加し、その時流れる電流を測定することにより比抵抗を求めた。その測定条件は、充填キャリアのセルとの接触面積 $S \approx 2.3 \text{ cm}^2$ 、厚み $d \approx 1 \text{ mm}$ 、上部電極の荷重275g、印加電圧100Vである。ここで、キャリアは粉体であるため、充填率により比抵抗は変化する場合があります、注意を要する。

【0044】本発明のキャリアの比抵抗を上記の範囲内に収めるという点で、磁性体微粒子を含有する低抵抗のコア材を本発明の樹脂にて被覆することにより、上記比抵抗を容易にコントロールしうることが本発明の特徴である。すなわち、コア材における磁性体微粒子の表面露出状態と、被覆樹脂の被覆状態がキャリアの特性に密接に関与しており、例えば、測定上、抵抗が同じでもキャリアとして部分的に抵抗が低い部位が存在すると、画像に乱れを生じ易い傾向にある。従って、均一な樹脂被覆により、キャリア表面の各部位の抵抗をほぼ同一に保つことが良好な現像性を得るために必要であり、また、こ

のことが本発明の特徴である。

【0045】また、コア材表面の各部位の抵抗が均一である為には、コア材表面の各部位に磁性体微粒子が均一に分散していることが好ましいと考えられるが、本発明者等が、コア材における磁性体微粒子の分散状態を走査型電子顕微鏡において観察したところ、本発明におけるキャリアは、コア材表面の各部位において磁性体微粒子が均一に分散し、かつ、磁性体微粒子表面の少なくとも一部が実質的にコア材の表面に露出した状態であることを本発明者等は見出した。

【0046】本発明におけるキャリアの球形度（長軸/短軸）は2以下が望ましい。本発明におけるキャリアは、上記球形度が2を超えると、現像剤にかかるシエアの軽減効果と、現像剤としての流動性向上の効果が低減する傾向があった。従って、本発明におけるキャリアによって成し得ることの出来る現像剤の劣化防止と、現像特性の向上という効果が損なわれるために、上記球形度は2以下が望ましい。

【0047】本発明におけるキャリアにおいて上記球形度2以下を達成する手段としては、コア材を加熱し表面を熱熔融させ球形化する方法、或いは、機械的に球形化する方法等がある。或いは、コア材の生成方法を、コア材に用いられる結着樹脂のモノマー溶液中に磁性体微粒子、重合開始剤、懸濁安定剤などを添加し、分散せしめた後、造粒重合してコア材を得る通常の懸濁重合法を用いれば、上記コア材に対する処理を施すことなく上記キャリアの球形度2以下を達成することが出来る。

【0048】次に、本発明におけるキャリアの製造方法について述べる。

【0049】本発明のキャリアの製造方法は、コア材を作製後、樹脂被覆を施すという2つの工程から成り立つ。

【0050】まずコア材の作製方法としては、前記結着樹脂と磁性体微粒子とを所望の量比で混合し、例えば、3本ロールまたは押出機などの加熱熔融混合装置を用いて適当な温度で混練し、冷却後、粉砕分級することにより製造する方法、あるいは結着樹脂を可溶性の溶剤に溶解せしめ、これに磁性体微粒子を混合してスラリー状とした後、スプレードライヤーを用いて造粒、乾燥する方法、或いは、コア材用結着樹脂のモノマー溶液中に磁性体微粒子、重合開始剤、懸濁安定剤などを添加し、分散せしめた後、造粒重合する懸濁重合法等がある。特に、上記重合法によれば、上記球形度を2以下に制御することが容易であるのみならず、コア材表面の各部位において磁性体微粒子を均一に分散させ、かつ、磁性体微粒子表面の少なくとも一部を実質的にコア材の表面に露出させた状態に制御することが可能である為、本発明の効果をj得る為のコア材の生成方法としては、より好ましい方法である。

【0051】次にコア材を樹脂被覆する方法としては、



11

コア材が樹脂より構成されていることを考慮すると、コア材同士が接着しないように被覆樹脂が迅速に被覆される処理法が望ましく、被覆樹脂を溶解する溶剤の選択及び処理温度、時間等の条件を十分に制御し且つ、コア材を常に流動せしめる様な方法で被覆と乾燥を同時に進行

$$1/2X \leq \text{樹脂被覆量} \leq 50/X \quad (\text{重量}\%) \quad (X: \text{真比重})$$

より好ましくは、

$$1/X \leq \text{樹脂被覆量} \leq 25/X \quad (\text{重量}\%)$$

である。

【0053】被覆樹脂量が $1/2X$ 重量%より少ないとコア材表面を均一に被覆することが難しく、たとえ被覆できたとしても強度的に十分なキャリアとはいえない。また、 $50/X$ 重量%を超えると、かえって均一に被覆することが困難となり、本発明の特徴である抵抗の最適値へのコントロールができなくなってしまう。更に、被覆できなかった被覆樹脂が単独で遊離して生成し、感光体へ付着して画像劣化の原因となりうる。

【0054】本発明に係るトナーに使用される結着樹脂としては、オイル塗布する装置を有する加熱加圧ローラ定着装置を使用する場合には、下記トナー用結着樹脂の使用が可能である。

【0055】例えば、ポリスチレン、ポリp-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-α-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂、が使用できる。

【0056】オイルを殆ど塗布しない加熱加圧ローラ定着方式においては、トナー像支持体部材上のトナー像の一部がローラに転移するオフセット現象、及びトナー像支持体部材に対するトナーの密着性が重要な問題である。より少ない熱エネルギーで定着するトナーは、通常保存中もしくは現像器中でブロッキングもしくはケーキングしやすい性質があるので、同時にこれらの問題も考慮しなければならない。それゆえ、本発明においてオイルを殆ど塗布しない加熱加圧ローラ定着方式を用いる時に

12

させる処理方法が好ましく用いられる。なお、樹脂被覆量はコア材の真比重によって異なり、最適値は以下の関係式を満足する必要がある。

【0052】

は、結着樹脂の選択がより重要である。好ましい結着樹脂としては、架橋されたスチレン系共重合体もしくは架橋されたポリエステルがある。

【0057】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如き二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルの如き二重結合を有するジカルボン酸およびその置換体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルの如きビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレンの如きエチレン系オレフィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンの如きビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；の如きビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

【0058】ここで架橋剤としては主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンの如き芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートの如き二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンジビニル化合物；および3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。架橋剤は、結着樹脂を基準にした場合、0.01~10重量%（好ましくは0.05~5重量%）を結着樹脂を合成時に使用することが、耐オフセット性及び定着性の点で好ましい。

【0059】加圧定着方式を用いる場合には、圧力定着トナー用結着樹脂の使用が可能であり、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチレン、ポリウレタンエラストマー、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、線状飽和ポリエステル、パラフィンがある。

【0060】本発明に係るトナーには荷電制御性をトナ

13

一粒子に配合（内添）またはトナー粒子と混合（外添）して用いることが好ましい。荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電とのバランスをさらに安定したものとすることが可能であり、荷電制御剤を用いることで先に述べたところの粒径範囲毎による高画質化のための機能分離及び相互補完性をより明確にすることができる。正荷電制御剤としては、ニグロシン及び脂肪酸金属塩による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き四級アンモニウム塩；ジブチルスズオキサイド；ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドの如きジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートを単独で或いは2種類以上組み合わせ用いることができる。

【0061】本発明に用いることのできる負荷電性制御剤としては、例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効で、その例としてはアルミニウムアセチルアセトナート、鉄(II)アセチルアセトナート、3,5-ジ tert-ブチルサリチル酸クロムがある。特にアセチルアセトン金属錯体（モノアルキル置換体及びジアルキル置換体を包含する）、サリチル酸系金属錯体（モノアルキル置換体及びジアルキル置換体を包含する）または塩が好ましく、特にサリチル酸系金属錯体またはサリチル酸系金属塩が好ましい。

【0062】上述した荷電制御剤（結着樹脂としての作用を有しないもの）は、微粒子状として用いることが好ましい。この場合、この荷電制御剤の個数平均粒径は、具体的には、4  $\mu$ m以下（さらには3  $\mu$ m以下）が好ましい。

【0063】トナーに内添する際、このような荷電制御剤は、結着樹脂100重量部に対して0.1~20重量部（さらには0.2~10重量部）用いることが好ましい。

【0064】着色剤としては従来より知られている染料及び／または顔料が使用可能である。例えば、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジンイエロー等を使用することができる。その含有量として、結着樹脂100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは0.5~20重量部、さらにトナー像を定着したOHPフィルムの透過性を良くするためには12重量部以下が好ましく、さらに好ましくは0.5~9重量部が良い。

【0065】本発明に係るトナーには、熱ロール定着時の離型性を良くする目的で低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、

14

カルナバワックス、サゾールワックス、パラフィンワックスの如きワックス状物質を0.5~5wt%加えることも本発明の好ましい形態の1つである。

【0066】本発明に係るトナーを作製するにはビニル系、非ビニル系の熱可塑性樹脂、必要に応じて着色剤としての顔料又は染料、荷電制御剤、その他の添加剤をボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び厳密な分級をおこなってトナー粒子を得ることが出来る。該トナー粒子をそのままトナーとして用いることも出来るが、さらに得られたトナー粒子に必要な応じてシリカ微粉体の如き外添剤を加え、ヘンシェルミキサーの如き混合機を用いてトナー粒子と外添剤とを混合することによりトナーを得ることが出来る。

【0067】次に本発明に用いられるトナーの粒度分布としては、4  $\mu$ m以下の粒径の非磁性トナー粒子が全粒子数の17~60個数%であることが良く、好ましくは20~60個数%が良い。4  $\mu$ m以下の粒径の非磁性トナー粒子が17個数%未満であると、高画質に有効な非磁性トナー粒子が少なく、特に、コピーまたはプリントアウトをつづけることによってトナーが使われるに従い、有効な非磁性トナー粒子成分が減少して、本発明で示すところの非磁性トナーの粒度分布のバランスが悪化し、画質がしだいに低下してくる。60個数%を超える場合であると、非磁性トナー粒子相互の凝集状態が生じやすく、本来の粒径以上のトナー塊となるため、荒れた画質となり、解像性を低下させ、潜像のエッジ部と内部との濃度差が大きくなり、中ぬけ気味の画像となりやすい。

【0068】4~8  $\mu$ mの範囲の粒子が10~50個数%、好ましくは10~45個数%であることが良く、さらに好ましくは10~40個数%が良い。45個数%より多いと、特に、50個数%をこえる場合、画質が悪化すると共に、必要以上の現像（すなわち、トナーののりすぎ）が起こり、トナー消費量の増大をまねく。一方、10個数%未満であると、高画像濃度が得られにくくなる。4  $\mu$ m以下の粒径の非磁性トナー粒子群の個数%

(N%)、体積%(V%)の間に、 $N/V = -0.32N + k$ なる関係があり、 $13 \leq k \leq 20$ の範囲の正数を示す。好ましくは $13.5 \leq k \leq 19.5$ 、先に示したように、 $17 \leq N \leq 60$ 、好ましくは $20 \leq N \leq 60$ である。

【0069】 $k < 13$ では、4.0  $\mu$ mより小さな粒径の非磁性トナー粒子数が少なく、画像濃度、解像性、鮮鋭さで劣ったものとなる。従来、不要と考えがちであった微細な非磁性トナー粒子の適度な存在が、現像において、トナーの最密充填化を果たし、粗れのない均一な画像を形成するのに貢献する。特に細線および画像の輪郭

15

部を均一に埋めることにより、視覚的にも鮮鋭さをより助長するものである。 $k < 1.3$ では、この粒度分布成分の不足に起因して、これらの特性の点で劣ったものとなる。

【0070】別の面からは、生産上も、 $k < 1.3$ の条件を満足するには分級の如き手段によって、多量の微粉をカットする必要がある、収率およびトナーコストの点でも不利なものとなる。 $k > 2.0$ では、必要以上の微粉の存在によって、くり返しコピーをつづけるうちに、画像濃度が低下する傾向がある。この様な現象は、必要以上の荷電をもった過剰の微粉状非磁性トナー粒子が現像スリーブまたは／およびキャリア上に帯電付着して、正常な非磁性トナーの現像スリーブまたはキャリアへの担持および荷電付与を阻害することによって発生すると考えられる。

【0071】16.  $0\mu\text{m}$ 以上の粒径の非磁性トナー粒子が2.0体積%未満であることが良く、さらに好ましくは1.0体積%以下である。2.0体積%より多いと、細線再現における妨げになるばかりでなく、転写において、感光体上に現像されたトナー粒子の薄層面に16.  $0\mu\text{m}$ 以上の粗めのトナー粒子が突出して存在することで、トナー層を介した感光体と転写紙間の微妙な密着状態を不規則なものとして、転写条件の変動をひきおこし、転写不良画像を発生する要因となる。

【0072】トナーの粒度分布は種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

【0073】測定装置としてはコールターカウンターT A - I I型(コールター社製)を用いた。電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製した。測定法としては前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、さらに測定試

スチレン

2-エチルヘキシルアクリレート

還元鉄(粒子径0.32 $\mu\text{m}$ )

上記材料を容器中で温度70℃に加温し、溶解させ単量体混合物とした。さらに70℃に保持しながら、開始剤アゾビスイソニトリルを加えて溶解し、単量体組成物を調製した。これを1%PVA水溶液1.2リットル入った2リットルフラスコに投入し、70℃でホモジナイザーにより4500rpmで10分攪拌し、組成物を造粒した。その後、パドル攪拌機で攪拌しつつ、70℃、10時間重合を行った。重合反応終了後、反応性生物を冷却し、得られた磁性体分散スチレンアクリルスラリーを洗浄、濾過した。これを乾燥して磁性体分散樹脂粒子を得た。得られた磁性体分散樹脂粒子、すなわち、コア材の真比重は2.4であった。

【0081】得られたコア材の表面に以下の樹脂被覆層を被覆した。

16

料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターT A I I型により、アパチャーとして100 $\mu\text{A}$ アパチャーを用いて、個数を基準として2~40 $\mu\text{m}$ の粒子の粒度分布を測定して、それから本発明に係わるものの値を求めた。

【0074】本発明に用いる流動性向上剤は、2種類以上のものを使用できる。例としてはアルミナや酸化チタン、疎水性シリカが掲げられる。

【0075】アルミナ、酸化チタンは、気相法によって比較的容易に細かい粒度のものを得ることができるが製造法として特別な制約はない。ただし、粒子の形状が板状、針状となるものは好ましくない。

【0076】また、表面疎水化処理は、行なっても行なわなくてもよい。また、結晶構造についても特別な制約はない。

【0077】疎水性シリカは、疎水化度がある程度以上である方が流動性付与効果が大きく、良好であるが、本発明に用いる場合の特別な制約はない。

【0078】流動性向上剤の適用量は、トナーの分級品100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。0.01重量部以下では流動性向上に効果はない。また10重量部以上ではカブリや文字のにじみ、機内飛散を助長し、特に、カラートナーの場合、OHP画像にしたとき、色の鮮明さが失われてしまう。

【0079】

【実施例】以下に実施例及び図面を持って本発明を説明する。これは本発明を何ら限定するものではない。尚、以下の配合における%及び部はすべて重量%及び重量部を示す。また、以下に示す実施例、比較例に用いた樹脂キャリア物性を表1、2に、評価結果を表3に示す。

【0080】(実施例1)

22.2%

11.1%

66.7%

【0082】

スチレン-メタクリル酸2-エチルヘキシル(40/60)

Mw/Mn=2.9 Mw 42000

上記スチレン系共重合体を樹脂被覆量が前出の計算式から0.8%になるようトルエン中に10%溶解し、キャリア被覆溶液を作製した。このキャリア被覆溶液を塗布機(岡田工業社製:スピラコーター)により、塗布しながら乾燥させつつ上記コア材に塗布した。得られた塗布後の磁性体分散樹脂キャリアを温度40℃で1時間乾燥して溶剤を除去後、温度110℃で2時間加熱してコア材表面を樹脂被覆層で被覆した樹脂被覆磁性体分散型樹脂キャリアを得た。得られた樹脂被覆磁性体分散型樹脂キャリアを電子顕微鏡による観察を行ったところ、コア

17

材が樹脂で均一に被覆されており、また、磁性体粒子が被覆された表面に均一に実質上露出していることが確認

プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を

縮合して得られたポリエステル樹脂

フタロシアニン顔料

ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯塩

100部

5部

4部

上記材料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行った後、3本ロールミルで3回熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて粒径約1~2mm程度に粗粉碎した。次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。更に、得られた微粉碎物を分級して重量平均径が8.1 $\mu$ mである負帯電性のシアン色の粉体(トナー)を得た。得られたトナーの粒度分布は、4 $\mu$ m以下の粒径についてN=34.2個数%、V=4.8体積%であり、16.0 $\mu$ m以上の粒径について0体積%であった。また、N/V=7.6であり、NとN/Vの関係を図2に示す。これは、本発明の範囲内に入っている。

【0084】上記シアントナー100部と、ヘキサメチルジシラザンで疎水化処理したシリカ微粉体1.0部とをヘンシェルミキサーにより混合して、トナー粒子表面にシリカ微粉体を有するシアントナーを調製した。

【0085】このシアントナーと上記樹脂キャリアを温度/湿度がN/N(23℃/60重量%RH)環境下でトナー濃度4重量%となる様に混合し現像剤を得た。得られた現像剤100gを250ccポリ瓶に入れ、ターブラミキサによる振とうを1時間行った。その後で現像剤を取り出し、電子顕微鏡で現像剤の観察を行った。この結果、キャリアからの磁性体の脱離、被覆剤のはがれ、トナーによるフィルミング等認められなかった。また、トナーの外添剤の脱離、埋没等も認められなかった。

【0086】また、シアントナーと上記樹脂キャリアを温度/湿度がL/L(15℃/10重量%RH)環境下でトナー濃度10重量%となる様に混合し現像剤を得た。これを同環境下でキャノン製フルカラーレーザー複写機CLC-500用現像器の中に入れ、外部モーター駆動(周速300rpm)により空回転を30分を行った。

【0087】この後、CLC-500を用い、現像コントラスト300Vとして画像出しを行った。この結果、ベタ画像の濃度も十分であり、また、ハーフトーン部の再現性、ライン画像の再現性も良好であった。

【0088】さらに、1万枚の耐久画像出し試験を行ったところ、ベタ画像濃度、ハーフトーン部及びライン画像の再現性ともに良好であった。

【0089】(比較例1)キャリアとしては実施例1と同様のものを用いた。このキャリアと、重量平均径4.6 $\mu$ mであり、4 $\mu$ m以下の粒径についてN=62.8個数%、V=32.2体積%である実施例1と同様の組成のシアントナーを、温度/湿度がL/L(15℃/1

18

された。

【0083】一方、

0%RH)環境下でトナー濃度4%となる様に混合し現像剤を得た。これを用いて実施例1と同様の測定及びテストを行った。振とう試験の結果、キャリア表面のトナーフィルミングが観察された。また、画像出し試験の結果、初期画像においては良好であったが、更に1万枚の耐久試験を行なったところ、ハーフトーン部のガサツキが見られ、ライン画像の中ぬけ、画像濃度の低下が生じた。

【0090】なお上記トナーのN、N/Vは第2図に示した本発明における規定領域から外れている。

【0091】(比較例2)実施例1で用いたコア材の代わりに45 $\mu$ mの還元鉄粒子を用いて、実施例1と同様に実施例1で用いた被覆樹脂を被覆量0.9%となるように被覆した。得られたキャリアと、実施例1で用いたものと同様のトナーとを実施例1と同様に混合し、現像剤を得た。これを用いて実施例1と同様の測定及びテストを行った。

【0092】振とう試験の結果、キャリアは振とう前と変化はなかったが、トナー表面の外添剤の埋没が観察された。また画像出し試験の結果、初期画像においてはハーフトーン及び、ライン画像においては良好であったが、更に1万枚の耐久画像出し試験を行なった結果、ハーフトーンのガサツキ、ライン画像の乱れが生じた。

【0093】(比較例3)実施例1で用いたコア材に実施例1で用いたキャリア被覆溶液の代わりにスチレン-メタクリル酸2-エチルヘキシル(40/60)

Mw/Mn=20.2 Mw 110000

を用いて、樹脂被覆量が0.8%となる様にトルエン中に10%溶解し、キャリア被覆溶液を作製した。

【0094】上記キャリア被覆溶液を実施例1と同様の方法で塗布してキャリアコア材の表面を樹脂被覆層で被覆したキャリアを得た。得られた樹脂キャリアを電子顕微鏡で観察したところ、被覆状態は均一ではなかった。

【0095】また、このキャリアと実施例1で用いたトナーを用いて現像剤を得、この現像剤について、実施例1と同様なテストを行った。

【0096】振とう試験の結果、被覆材の剥離が見られ、また、若干の磁性体の脱離も観察された。さらに、画像出し試験の結果、画像のムラが生じた。

【0097】(実施例2)キャリアは、実施例1と同様のものを用いた。また、トナーは、下記のものを用いた。

【0098】

19	20
スチレン-アクリル酸n-ブチル (モノマー組成重量比=50/50)	100部
銅フタロシアニン顔料	4部
ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯塩	4部
低分子量ポリプロピレン	5部
上記材料を実施例1と同様にして、粉碎、分級して青色粒子を得た。得られた粒子の平均重量径は6.3 $\mu$ mであり、4 $\mu$ m以下の粒子についてN=38.2個数%、V=38.2体積%であり、12.7 $\mu$ m以上の粒子について0体積%であった。また、N/V=3.3であり、これを図2にプロットすると本発明の領域範囲内に入っている。得られた青色粒子に実施例1で用いたヘキ	サメチルジシラザンで疎水化処理したシリカ微粉体1.2部を実施例1と同様にして外添した。 【0099】上記キャリア及びトナーを、トナー濃度3.5%となるように混合し現像剤を得た。これを実施例1と同様にしてテストを行ったところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。 【0100】(実施例3)
スチレン-2-エチルヘキシルアクリレート (55/45)の共重合体	50%
還元鉄	50%
上記材料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行った後、3本ロールミルで少なくとも2回以上熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて粒径約2mm程度に粗粉碎した。次いでエアージェット方式による微粉碎機で粒径約50 $\mu$ mに微粉碎した。更に、得られた微粉碎物をメカノミルMM-10(岡田精工製)に投入し、機械的に球形化した。 【0101】球形化を施した微粉碎粒子をさらに分級してコア材を得た。得られたコア材の粒径は48 $\mu$ mであ	った。 【0102】その得られたコア材の表面に実施例1と同様にして被覆層を設けて樹脂被覆キャリアを得た。 【0103】このキャリアと実施例1で用いたトナーを用いて、実施例1と同様のテストを行った。 【0104】その結果、実施例1と同様に振とう試験、画像出し試験において良好であった。 【0105】(実施例4)
エトキシ化ビスフェノール-フマル酸-トリメリット酸 (50/40/10)を縮合して得られたポリエステル樹脂	40%
マグネタイト(粒子径0.26 $\mu$ m)	60%
上記材料を実施例2と同様にして、球形化されたコア材を得た。この粒子の粒径は54 $\mu$ mであった。 【0106】得られたコア材の表面に以下の被覆樹脂を実施例1と同様にして被覆した。 【0107】 スチレン-アクリル酸フェニル共重合体(50/50) Mw/Mn=4.5 Mw 56000 を樹脂被覆量が1.2%となるようトルエン中に10%	溶解したキャリア被覆溶液を用いて実施例1と同様にし て上記樹脂微粒子に被覆して、磁性体分散樹脂キャリアを得た。 【0108】得られたキャリア及び実施例2で用いたトナーを用いて、実施例1と同様なテストを行ったところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。 【0109】(実施例5)
フェノール	10.0%
ホルムアルデヒド(ホルムアルデヒド約37% メタノール約10% 残りは水)	5.0%
マグネタイト(粒子径0.25 $\mu$ m)	85.0%
上記材料を塩基性触媒としてアンモニア、重合安定化剤としてフッ化カルシウムを用いて、水相中で撹拌を行いつつ、徐々に温度80℃まで加温し、2時間重合を行った。得られたコア材の粒径は38 $\mu$ mであった。この樹脂粒子に実施例4で用いた被覆樹脂を樹脂被覆量1.1%になる様に10%溶解したトルエン溶液を用いて実施	例3と同様にして被覆を行った。 【0110】このキャリア及び実施例1で用いたトナーを用いて実施例1と同様なテストを行ったところ、実施例1と同様な良好な結果が得られた。 【0111】 【表1】

	コート材 [%]	キャリア 真比重	磁性体 $\sigma_s$ [emu/g]	キャリア 粒径 [ $\mu\text{m}$ ]
実施例1	スチレン 40 メタクリル酸2- エチルヘキシル 60 Mw/Mn 2.9 Mw 42000	2.4	139	45
比較例1	実施例1と同じ	2.4	139	45
比較例2	実施例1と同じ	7.8	142	43
比較例3	スチレン 40 メタクリル酸2- エチルヘキシル 60 Mw/Mn 20.2 Mw 110000	2.4	139	45
実施例2	実施例1と同じ	2.4	139	45
実施例3	実施例1と同じ	2.4	139	48
実施例4	スチレン 50 アクリル酸フェニル 50 Mw/Mn 4.5 Mw 56000	1.9	83	54
実施例5	実施例4と同じ	3.1	83	38

【0112】

【表2】

	キャリア抵抗 [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	磁性体	コア製造方法	コート量 [%] (仕込み量)
実施例1	$6 \times 10^{11}$	還元鉄	St-Ac重合	0.8
比較例1	$6 \times 10^{11}$	還元鉄	St-Ac重合	0.8
比較例2	$3 \times 10^9$	還元鉄	—	0.8
比較例3	$1 \times 10^8$	還元鉄	St-Ac重合	0.8
実施例2	$6 \times 10^{11}$	還元鉄	St-Ac重合	0.8
実施例3	$1 \times 10^{12}$	還元鉄	St-Ac粉碎	1.1
実施例4	$9 \times 10^{11}$	マグネタイト	ポリエステル粉碎	1.2
実施例5	$5 \times 10^{10}$	マグネタイト	フェノール重合	1.1

【0113】

【表3】

	キャリア ア表面 SEM 観察	ポリビン振 とう試験後 SEM 観察	低湿低温空回転後画出し試験					
			ベタ画像		ライン画像		ハーフトーン画像	
			初期	1万枚 耐久	初期	1万枚 耐久	初期	1万枚 耐久
実施例1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	◎	トナー外添 剤の埋没 トナー凝集 ×	△ ムラ	×	△ カブリ	× 中ヌケ	△ カブリ・ムラ	× ガサツキ
比較例2	○	トナー外添 剤の埋没 ×	○	△	○	△	○	× ガサツキ
比較例3	不均一 コート ×	磁性体剥離 ×	× ムラ	—	×	—	× ムラ	—
実施例2	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○
実施例3	◎	◎	◎	○	○	○	◎	○
実施例4	◎	◎	◎	○	○	○	◎	○
実施例5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

◎ 優良

○ 良

△ 可

× 不可

## 【0114】

【発明の効果】 上述したように、本発明に用いた被覆樹脂により被覆された磁性キャリアを用いれば、

- (1) 耐スペント性
- (2) 耐衝撃性（キャリア破壊の防止）
- (3) トナー劣化防止
- (4) 現像性
- (5) 感光体上へのキャリア付着の防止
- (6) キャリアの抵抗の制御
- (7) トナーの帯電性の安定化

を十分満足でき、特に小粒径トナーを用いた現像剤において、現像剤劣化を軽減し、高品質の画像を長期にわたって安定して提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

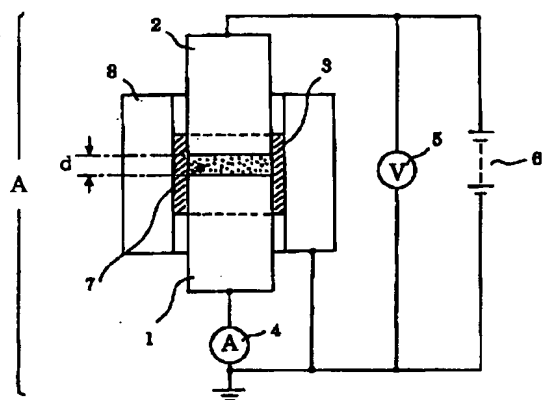
【図1】 本発明の現像剤に用いるキャリアの比抵抗を測定するための装置を模式的に示した概略図である。

【図2】 本発明におけるトナー粒子群についての条件式を満足する領域を示す図である。

## 【符号の説明】

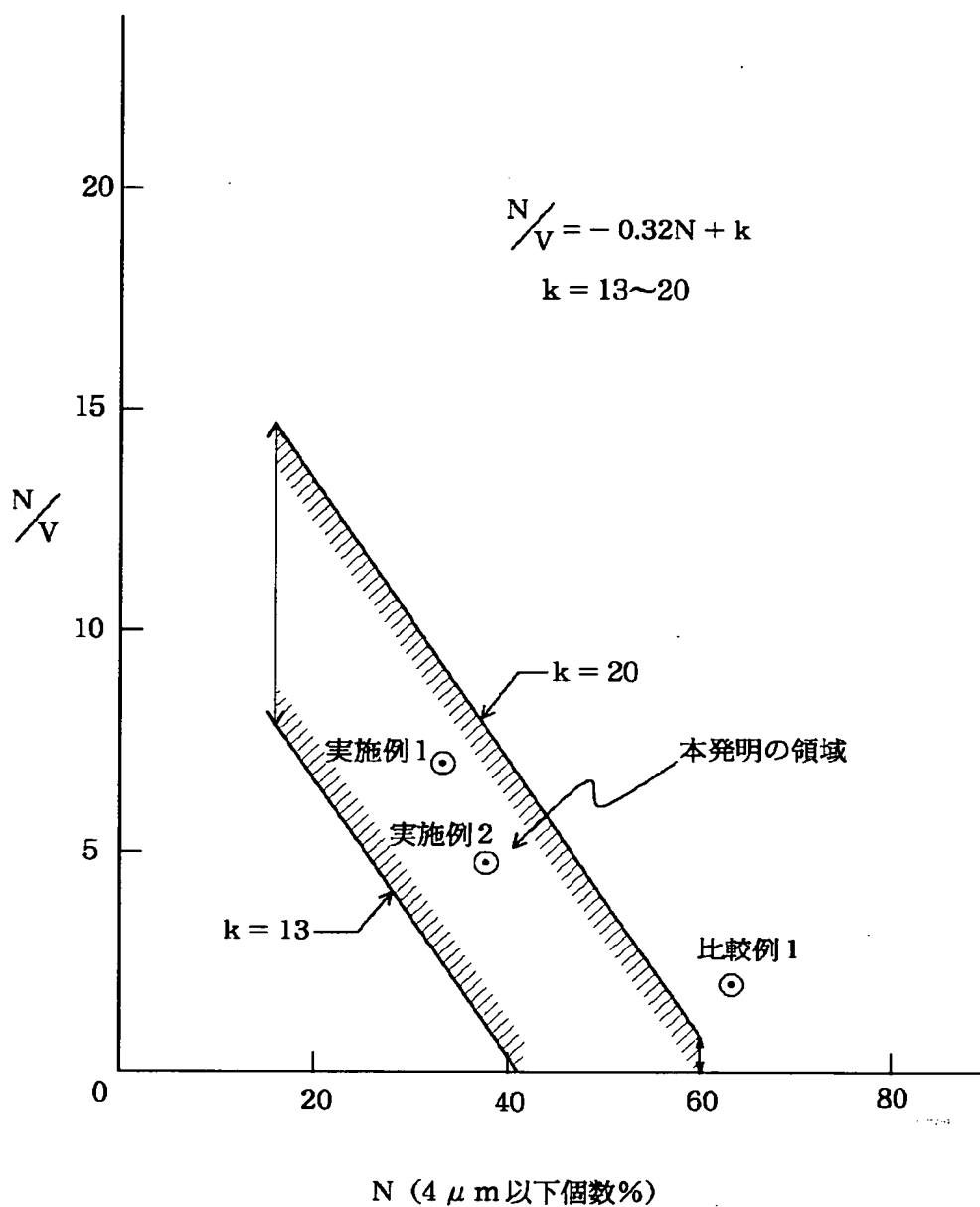
- 1 下部電極
- 2 上部電極
- 3 絶縁物
- 4 電流計
- 5 電圧計
- 6 定電圧装置
- 7 試料
- 8 ガイドリング
- A 測定セル

【図1】





【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成4年7月28日

【補正方法】変更

【手続補正1】

【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

【0100】(実施例3)

【補正対象項目名】0100

スチレン-2-エチルヘキシルアクリレート

50%

(85/15)の共重合体

還元鉄

50%

上記材料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行  
った後、3本ロールミルで少なくとも2回以上熔融混練

し、冷却後ハンマーミルを用いて粒径約2mm程度に粗  
粉碎した。次いでエアージェット方式による微粉碎機で

29

粒径約 5 0 μ m に微粉碎した。更に、得られた微粉碎物をメカノミル MM - 1 0 (岡田精工社製) に投入し、機

30

械的に球形化した。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
		7144-2H	G 0 3 G 9/10	3 5 1